

METHOD OF PRODUCING TITANIUM OXIDE FILM**Publication number:** JP2004137101**Publication date:** 2004-05-13**Inventor:** OGUMA KIYONORI; NARITA HIDEO**Applicant:** YASKAWA ELECTRIC CORP**Classification:**

- international: B01J21/06; B01J35/02; B01J37/02; C01G23/04;
C23C14/08; C23C14/34; B01J21/00; B01J35/00;
B01J37/00; C01G23/00; C23C14/08; C23C14/34;
(IPC1-7): C01G23/04; B01J21/06; B01J35/02;
B01J37/02; C23C14/08; C23C14/34

- european:**Application number:** JP20020302397 20021017**Priority number(s):** JP20020302397 20021017

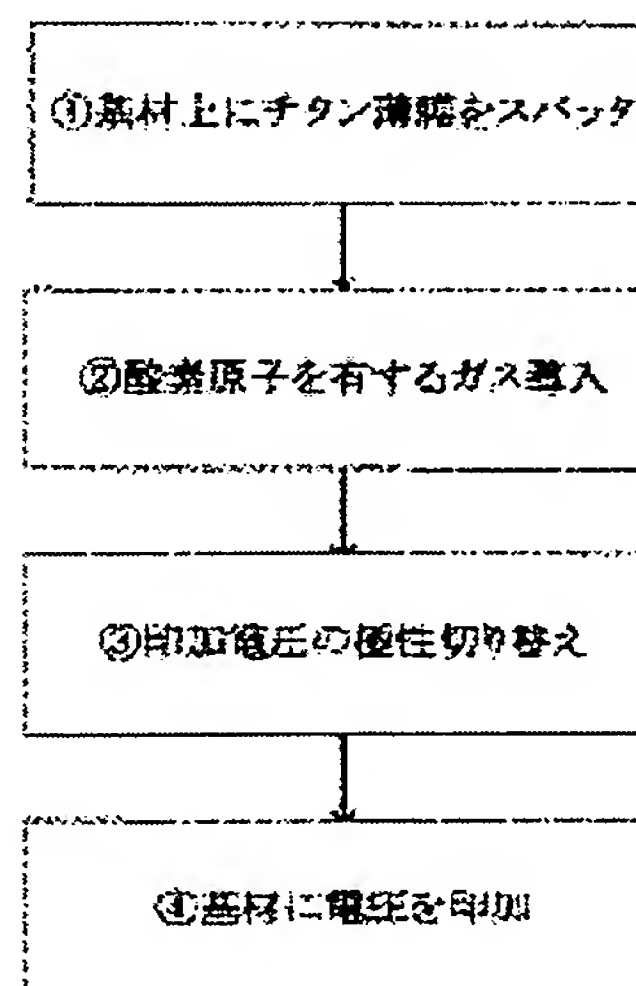
Report a data error here

Abstract of JP2004137101

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a titanium oxide film having satisfactory crystallinity at a low temperature in a short time.

SOLUTION: In the method of producing a titanium oxide film, an inert gas is introduced into a vacuum vessel, high voltage is applied to the space between a base material and a titanium target, and sputtering is performed to produce a titanium film on the base material, and next, gas comprising oxygen atoms is introduced, the polarity of the high voltage is changed, and high voltage is again applied to oxidize the titanium film. Alternatively, an oxidizing gas may be introduced into the oxidizing stage of the titanium film. As the gas comprising the oxygen atoms and the oxidizing gas, gaseous ozone may be used. It is also possible that the film thickness of the titanium film is controlled to ≤ 20 nm, and the stage of producing the titanium film and the stage of oxidizing the titanium film can alternately be repeated.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-137101

(P2004-137101A)

(43) 公開日 平成16年5月13日(2004.5.13)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C O 1 G 23/04	C O 1 G 23/04	C 4 G O 4 7
B O 1 J 21/06	B O 1 J 21/06	Z 4 G O 6 9
B O 1 J 35/02	B O 1 J 35/02	J 4 K O 2 9
B O 1 J 37/02	B O 1 J 37/02	3 O 1 J
C 2 3 C 14/08	B O 1 J 37/02	3 O 1 P
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-302397 (P2002-302397)	(71) 出願人	000006622
(22) 出願日	平成14年10月17日 (2002.10.17)		株式会社安川電機
			福岡県北九州市八幡西区黒崎城石2番1号
		(72) 発明者	小熊 清典
			福岡県北九州市八幡西区黒崎城石2番1号
			株式会社安川電機内
		(72) 発明者	成田 秀夫
			福岡県北九州市八幡西区黒崎城石2番1号
			株式会社安川電機内
		Fターム(参考)	4G047 CA02 CB04 CC03 CD02
			4G069 AA03 AA08 BA04A BA04B BA48A
			BB01C BB02C BB20C BC50C BD02C
			DA06 EB15X EB15Y FA01 FA03
			FB02 FB40 FB58 FC02 FC04
			4K029 BA17 BA48 CA05 DC03 DC34
			EA01 GA02

(54) 【発明の名称】 酸化チタン膜の作製方法

(57) 【要約】

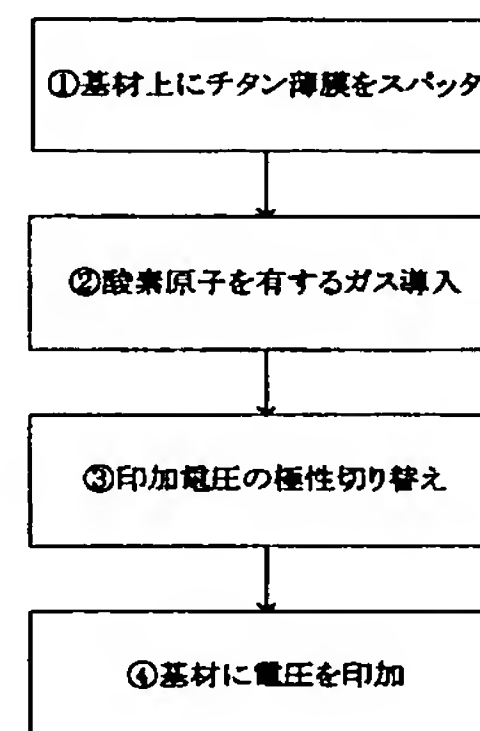
【課題】結晶性の良い酸化チタン膜を低温で、かつ短時間に得る。

【解決手段】本発明の酸化チタン膜の作製方法は、真空容器内に不活性ガスを導入し、基材とチタンターゲットとの間に高電圧を印加してスパッタリングを行い、前記基材上にチタン膜を作製し、つぎに酸素原子を有するガスを導入し、前記高電圧の極性を変えて再び高電圧を印加し、前記チタン膜を酸化するものである。

また、チタン膜の酸化工程に酸化性ガスを導入してもよい。この酸素原子を有するガスおよび酸化性ガスをオゾンガスとしてもよい。

また、チタン膜の膜厚を20nm以下とし、チタン膜を作製する工程とチタン膜を酸化する工程とを交互に繰り返して作製してもよい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

真空容器内に不活性ガスを導入し、基材とチタンターゲットとの間に高電圧を印加してスパッタリングを行い、前記基材上にチタン膜を作製し、つぎに酸素原子を有するガスを導入し、前記高電圧の極性を変えて再び高電圧を印加し、前記チタン膜を酸化することを特徴とする酸化チタン膜の作製方法。

【請求項2】

真空容器内に不活性ガスを導入し、基材とチタンターゲットとの間に高電圧を印加してスパッタリングを行い、前記基材上にチタン膜を作製し、つぎに酸化性ガスを導入し、前記チタン膜を酸化することを特徴とする酸化チタン膜の作製方法。

【請求項3】

前記酸素原子を有するガスおよび前記酸化性ガスがオゾンガスであることを特徴とする請求項1または2記載の酸化チタン膜の作製方法。

【請求項4】

前記チタン膜の膜厚が20nm以下であることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の酸化チタン膜の作製方法。

【請求項5】

前記チタン膜を作製する工程と前記チタン膜を酸化する工程とを交互に繰り返すことを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の酸化チタン膜の作製方法。

【請求項6】

前記真空容器内にチタン膜作製室とチタン膜酸化室とを設け、前記チタン膜作製室でチタン膜を作製した後、前記チタン膜酸化室へ移動させ、前記酸素原子を有するガスまたは前記酸化性ガスを導入し、前記チタン膜を酸化することを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載の酸化チタン膜の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、光触媒活性を有する酸化チタン膜をスパッタ法によって作製する方法、特に酸素原子を有するガスまたは酸化性ガスを用いた反応性スパッタ法により光触媒活性を有する酸化チタン膜を作製する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の光触媒活性を有する酸化チタン薄膜の作製方法においては、基材との密着性向上の目的のために、スパッタ法を用いて基材上に酸化チタン膜を作製していた（例えば、特許文献1参照）。

これは、酸素を含む雰囲気中で、チタンを主成分とする金属ターゲットをスパッタすることによって、基材上に酸化チタン膜を形成する。このとき、光触媒活性を有する酸化チタン膜を得るために、基材を300℃以上に加熱し、結晶性の良い酸化チタン膜を形成する必要がある。

【0003】

【特許文献1】特開2000-126613号公報（第7頁、第1図）

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来の酸化チタン膜の作製方法においては、チタンターゲットの表面が酸化物で覆われている状態でスパッタを行うか、または、チタンターゲットからスパッタされたチタン粒子が基材に到着するまでの間に雰囲気中の酸化性ガスによって十分に酸化されなければ、基材上に酸化チタン膜を得ることができない。そのために、成膜速度が非常に遅く、生産性が低いという問題がある。投入電力を大きくすることで、成膜速度を向上させることができるが、投入電力を大きくすると、基板に到着したスパッタ粒子が結晶成長する前に、次から次に基材へスパッタ粒子が飛んでくるために、結晶性の良い膜を

得ることができず、結果として光触媒活性が小さくなる。また、スパッタ粒子が十分に酸化されないまま堆積するので、酸化チタン膜を形成することができない。さらに、光触媒活性の高い酸化チタン膜を得るためには、基材を300℃以上に加熱し、結晶性の良い酸化チタン膜を形成する必要があり、基材が300℃以上の耐熱性を有するものに限られるという問題がある。

本発明の目的は、結晶性の良い酸化チタン膜を低温、かつ短時間で作製することができる酸化チタン膜の作製方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明はつぎの構成にしている。

10

(1) 真空容器内に不活性ガスを導入し、基材とチタントーゲットとの間に高電圧を印加してスパッタリングを行い、前記基材上にチタン膜を作製し、つぎに酸素原子を有するガスを導入し、前記高電圧の極性を変えて再び高電圧を印加し、前記チタン膜を酸化するのである。

本構成によれば、スパッタされた粒子自身のエネルギーによってチタン膜が結晶化し、この結晶化したチタン膜を酸化するので、結晶性の良い酸化チタン膜を得ることができる。また、プラズマ中の活性種によって酸化するので、低温でかつ短時間で結晶性の良い酸化チタン膜を得ることができる。

(2) 真空容器内に不活性ガスを導入し、基材とチタントーゲットとの間に高電圧を印加してスパッタリングを行い、前記基材上にチタン膜を作製し、つぎに酸化性ガスを導入し、前記チタン膜を酸化するのである。

20

本構成によれば、酸化性ガスによってチタン膜を酸化するので、結晶性の良い酸化チタン膜を低温かつ短時間で作製することができる。

(3) 前記酸素原子を有するガスおよび前記酸化性ガスをオゾンガスとしたものである。本構成によれば、オゾンガスは酸素ガスに比べ、酸化還元電位が大きいので、酸化チタン膜を低温かつ短時間で作製することができる。また、オゾンガスは酸素ガスに比べ、電離確率が大きいので、プラズマ中の活性種の量が増加し、結晶性の良い酸化チタン膜をさらに短時間で作製することができる。

(4) 前記チタン膜の膜厚を20nm以下としたものである。

本構成によれば、チタン膜の膜厚が薄いので、基材上のチタン膜全体を酸化することができる。

30

(5) 前記チタン膜を作製する工程と前記チタン膜を酸化する工程とを交互に繰り返すようにしたものである。

本構成によれば、膜厚が20nm以下のチタン膜を作製する工程とチタン膜全体を酸化する工程を交互に繰り返すので、基材上に結晶性の良い酸化チタンの厚膜を作製することができる。

(6) 前記真空容器内にチタン膜作製室とチタン膜酸化室とを設け、前記チタン膜作製室でチタン膜を作製した後、前記チタン膜酸化室へ移動させ、前記酸素原子を有するガスまたは前記酸化性ガスを導入し、前記チタン膜を酸化するようにしたものである。

本構成によれば、チタン膜作製室とチタン膜酸化室を分けているので、同時に複数の基材上に結晶性の良い酸化チタンを低温かつ短時間で作製することができる。

40

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の実施形態を図に基づいて説明する。

(第1の実施形態)

本発明の第1の実施形態を図1および図2に示す。

図1は、酸化チタン膜の作製方法を示すフローチャート、図2はスパッタ装置を示す概略図である。なお、図2(a)、(b)は、それぞれ、酸化チタン薄膜の作製の第一工程を、第二工程以降を示している。図において、1は真空チャンバー、2は直流電源、3はチタントーゲット、4は基材、5は不活性ガス導入手段、6は酸素原子を有するガスの導入

50

手段、7はバルブ、8は真空排気装置、9は絶縁シールである。

第一工程では、不活性ガスでチタンターゲット3をスパッタすることによって、基材4上に結晶化したチタン膜を作製する。例えば、図2(a)に示すように、基板4をアースとし、チタンターゲット3に直流電圧を印加するような構成のスパッタ装置において、真空チャンパー1を真空排気した後、不活性ガスとしてアルゴンガスを導入し、バルブ7を絞ることにより真空チャンパー1内の圧力が所定の圧力になるように調整する。チタンターゲット3に直流電圧を印加することによって、プラズマを発生させ、基材4上にチタン膜を作製する。

第二工程では、真空チャンパー1に酸素を含むガスを導入する。酸素原子を有するガスとして、酸素ガスを用い、導入量はアルゴンガス流量：酸素ガス流量＝100：5～0：100の範囲で任意に選んでよい。

第三工程では、基材4とチタンターゲット3の間に印加する電圧の極性を変える。すなわち、図2(b)に示すように、チタンターゲット3をアースとし、基材4に直流電圧を印加する構成とする。

第四工程では、基材4に直流電圧を印加し、プラズマを発生させる。プラズマ中では一部の酸素分子が解離し、酸素ラジカル等の活性種が生成される。これらの活性種や酸素によって、第一工程で作製したチタン膜が表面から酸化されていき酸化チタン膜を形成する。プラズマ中で生成する活性種の酸化還元電位はチタンの酸化還元電位より大きいので、チタンを容易に酸化することができ、低温で酸化チタン膜を得ることができる。また、結晶化したチタン膜を酸化するので、結晶性の良い酸化チタン膜を得ることができる。

【0007】

(第2の実施形態)

本発明の第2の実施形態について述べる。

第一工程では、第1の実施形態と同様にして基材4上にチタン膜を作製した。第二工程では、酸化性ガスとして、酸素ガスを真空チャンパー1内に導入した。酸化性ガスによりチタン膜が酸化され、酸化チタン膜を作製することができる。

なお、酸化性ガスとしては、酸素ガスの他に水、オゾンガス等を用いることができ、チタンを酸化することができるものであれば何でもよく、特に限定されるものではない。

【0008】

(第3の実施形態)

本発明の第3の実施形態について述べる。

第一工程では、第1の実施形態と同様にして、基材4上にチタン膜を作製する。

第二工程では、真空チャンパー1内にオゾンガスを導入する。オゾンガスは酸素ガスに比べ、酸化還元電位が大きいので、酸素ガスを用いた場合より酸化チタン膜を短時間で作製することができる。

なお、第三工程として、第1の実施形態の第三、第四工程と同様にして、チタン膜を作製した基材4に電圧を印加し、プラズマを発生させてもよい。オゾンは酸素に比べ、電離確率が大きいので、酸素ガスを導入した場合に比べ、酸素ラジカル等の活性種を多く生成することができる。これらの活性種とオゾンによって、結晶性の良い酸化チタン膜をさらに短時間で作製することができる。

【0009】

(第4の実施形態)

本発明の第4の実施形態について述べる。

第一工程では、第1の実施形態の第一工程と同様にして、膜厚が20nm以下の酸化チタン膜を作製する。ここで、膜厚は水晶振動子膜厚モニターによって監視しても良いし、あらかじめチタンのスパッタ率から計算し、スパッタ時間によって監視しても良い。

第二工程では、第3の実施形態の第二工程と同様にして、チタン膜を酸化する。チタン膜の膜厚が20nm以下なので、チタン膜全体を酸化することができる。

なお、チタン膜の膜厚が20nmを超えると、膜全体を酸化するのに時間がかかり、効率的ではない。

【0010】

(第5の実施形態)

本発明の第5の実施形態について述べる。

本実施形態は、第4の実施形態の第一工程および第二工程を交互に繰り返すことによって、基材上に厚膜の酸化チタンを作製することができる。厚膜化することにより、光の吸収量が増加するので、酸化チタン膜の光触媒活性を向上させることができる。

【0011】

(第6の実施形態)

本発明の第6の実施形態について述べる。

図3は、本実施形態に用いたスパッタ装置の概略図である。図において、10は基材ホルダー、11は可動手段、12はチタン膜作製室、13はチタン膜酸化室である。図3において、真空チャンバー1内は、チタン膜作製室12とチタン膜酸化室13に仕切られており、基材ホルダー10a、10bにはそれぞれ基材4a、4bが取り付けられており、基材4a、4bはそれぞれチタン膜作製室12とチタン膜酸化室13に同時に入るようになっている。なお、基材ホルダー10a、10bは絶縁シール9により電氣的に絶縁されており、成膜開始時は、チタン膜作製室12では基材ホルダー10aをアースにとり、ターゲット3に電圧を印加する構成であり、チタン膜酸化室13では、基材ホルダー10bに電圧を印加する構成である。

第一工程では、第1の実施形態と同様にして基材4a上にチタン膜を作製する。

第二工程では、放電を止め、可動手段11によって、第一工程でチタン膜を作製した基材4aをチタン膜酸化室13に移動させる。このとき、基材4bはチタン膜作製室12に入る。

第三工程では、チタン膜酸化室13に酸化性ガスを導入し、基材ホルダー10aに電圧を印加する。このとき、チタン膜作製室12では、ターゲット3に電圧を印加するようにする。チタン膜酸化室13では、酸化性ガスのプラズマにより、基材4a上に作製したチタン膜が酸化され酸化チタン膜が形成される。一方、チタン膜作製室12ではターゲット3がスパッタされ基材4b上にチタン膜が形成される。所定の時間が経過したら放電を止める。

この方法によれば、複数の基材上に結晶性の良い酸化チタン膜を低温かつ短時間で作製することができる。

さらに、チタン膜作製室12で作製するチタン膜の膜厚を20nm以下とし、第一工程から第三工程までを順次繰り返すことによって、複数の基材上に結晶性の良い厚膜の酸化チタンを低温で作製することができる。

なお、チタンターゲット3および基材4に直流電圧を印加しているが、高周波電圧を印加しても良い。また、チタン膜作製時およびチタン膜酸化時における真空チャンバー1内の圧力は通常0.1～100Paであるが、特に限定されるものではない。

【0012】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によればつぎの効果がある。

(1) スパッタリングにより基材上にチタン膜を作製し、つぎに酸素原子を有するガスを導入し、極性を変えて再び高電圧を印加しチタン膜を酸化するので、結晶性の良い酸化チタン膜を低温で作製することができる。

(2) スパッタリングにより基材上にチタン膜を作製し、つぎに酸化性ガスを導入し、チタン膜を酸化するので、結晶性の良い酸化チタン膜を短時間に作製することができる。

(3) 前記酸素原子を有するガスおよび酸化性ガスをオゾンガスとしたので、結晶性の良い酸化チタン膜をさらに短時間で作製することができる。

(4) チタン膜の膜厚を20nm以下としたので、基材上のチタン膜全体を酸化することができる。

(5) チタン膜を作製する工程とチタン膜を酸化する工程とを交互に繰り返すようにしたので、結晶性の良い酸化チタンの厚膜を作製することができる。

(6) 真空容器内にチタン膜作製室とチタン膜酸化室とを設け、チタン膜作製室でチタン膜を作製した後に、チタン膜酸化室へ移動させ、酸素原子を有するガスまたは酸化性ガスを導入し、チタン膜を酸化するようにしたので、同時に複数の基材上に結晶性の良い酸化チタンを低温かつ短時間で作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1の実施形態を示す酸化チタン膜作製のフロー図である。

【図2】 本発明の第1の実施形態に用いたスパッタ装置の概略図で、(a)は第一工程に、(b)は第二工程以降に用いたものである。

【図3】 本発明の第6の実施形態に用いたスパッタ装置の概略図である。

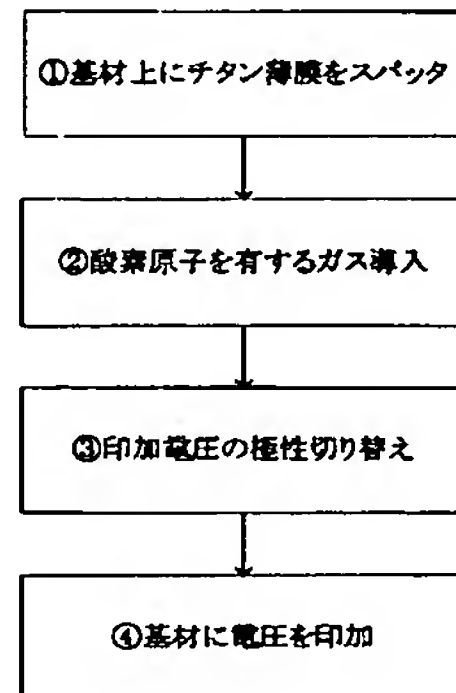
【符号の説明】

- 1 真空チャンバー
- 2 直流電源
- 3 チタンターゲット
- 4、4a、4b 基材
- 5 不活性ガス導入手段
- 6 酸素原子を有するガス導入手段
- 7 バルブ
- 8 真空排気装置
- 9 絶縁シール
- 10、10a、10b 基材ホルダー
- 11 可動手段
- 12 チタン膜作製室
- 13 チタン膜酸化室

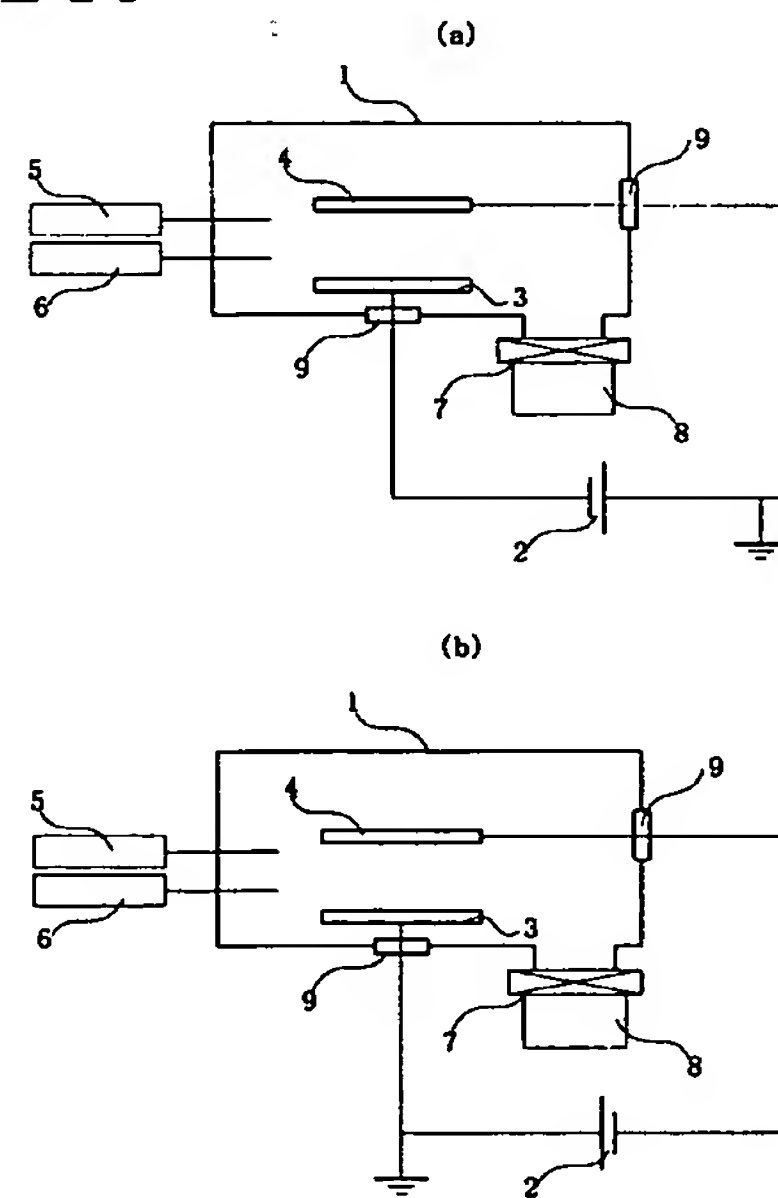
10

20

【図1】



【図2】



- 1 真空チャンバー
- 2 直流電源
- 3 チタンターゲット
- 4、4a、4b 基材
- 5 不活性ガス導入手段

- 6 酸素原子を有するガス導入手段
- 7 バルブ
- 8 真空排気装置
- 9 絶縁シール

A schematic diagram of a magnetic field measuring device. It features a central vertical rod (11) passing through a horizontal assembly (1). The horizontal assembly includes two main bars (10a, 10b) and two smaller bars (4a, 4b). A coil (7) is wound around the central rod (11). A battery (2) is connected to the bottom of the rod (11) and one terminal of the coil (7). Another battery (5) is connected to the left side of the horizontal assembly. A third battery (6) is connected to the right side of the horizontal assembly. Various other components are labeled with numbers 1, 3, 8, 9, and 12.

- 10、10a、10b 基材ホルダー
11 可動手段
12 チタン膜作製室
13 チタン膜酸化室

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 2 3 C 14/34

F I

C 2 3 C 14/08

C 2 3 C 14/34

テーマコード (参考)

E

N